Problème XIII-1 : Problème général

Enoncé

Le 2,2-diméthylhept-6-én-1-ol, **A**, mis en présence d'hydrure de sodium NaH, donne un composé **A'** et un dégagement gazeux de dihydrogène; puis l'addition de bromure de benzyle ($PhCH_2Br$) fournit un composé **B** de formule brute $C_{16}H_{24}O$.

1- L'hydrure de sodium est supposé réagir après dissociation en ions. Quels ions donne-t-il? Quelles propriétés peut-on attendre des ions formés? Quelle est la nature de la réaction entre l'alcool **A** et l'hydrure de sodium.

A' pourrait être obtenu également à partir de **A** par action du sodium. Expliquer.

2- Quel(s) mécanismes réactionnels peut-on envisager pour l'obtention de **B** ? Justifier votre réponse. Donner la formule semi-développée de **B**.

3- **B**, noté $R_1\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$ est traité par l'ozone puis par du zinc en milieu acide pour former un composé **C**, $R_1\text{-}CH_2CHO$. **C** traité par une base forte puis opposé au bromure de géranyle, (2E)-1-bromo-3,7-diméthylocta-2,6-diène, noté $R_2\text{-}Br$ conduit à **D** de formule brute $C_{25}H_{38}O_2$. **C** en présence d'une base forte donne un anion : $R_1\text{-}CH(-)\text{-}CHO$.

a- Donner la structure de **D**. Présente-t-il des stéréoisomères énantiomères ? Si oui, les représenter dans l'espace en précisant la configuration absolue du ou des atomes de carbone asymétriques. La réaction est-elle énantiospécifique ?

b- La réduction du groupe carbonyle de **D** donne un alcool **E** dont la déshydratation acido-catalysée fournit **F**. Donner les formules de **E** et **F** et expliquer la réaction de passage de **E** à **F**.

c- Le traitement de **F** par un réactif approprié, noté [HX], permet de scinder la fonction éther-oxyde avec obtention de **G** et d'un dérivé benzylique suivant la réaction :

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{—}Ph \xrightarrow{[HX]} R\text{-}OH + Ph\text{-}CH_2X$$

Proposer un mécanisme pour le passage de **F** à **G**, celui-ci étant semblable au mécanisme inverse du passage de **G** à **F** dans les mêmes conditions.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

4- L'oxydation douce de **G** permet d'obtenir **H**.

a- Proposer un réactif pour cette oxydation.

b- Quelle est la formule semi-développée de **H** ?

c- Quel intérêt présente l'utilisation du bromure de benzyle au cours de la synthèse de **H** ?

On donne l'ordre de grandeur des pK_a des couples mettant en jeu les acides suivants :

	alcool primaire	aldéhyde R_1-CH_2CHO	Base utiliséee
pKa	16-18	20	35

5- Le traitement du 2-méthyl propène par HBr en présence de peroxyde de benzoyle permet d'obtenir le composé **I**.

a- Donner le mécanisme de cette réaction.

b- Proposer un autre réactif que le peroxyde de benzoyle.

c- Quel produit obtiendrait-on en l'absence d'initiateur et à l'abri de la lumière ? Expliquer.

d- Un autre moyen d'obtenir **I** est de traiter le 2-méthyl-propan-1-ol par du chlorure de benzènesulfonyle noté $PhSO_2$-Cl en présence de triéthylamine (Et_3N). **J**, ainsi obtenu est mis à reflux en présence de bromure de lithium et **I** est alors obtenu. Expliquer l'obtention de **J**. Par quel type de réaction passe-t-on de **J** à **I** ? Pourquoi rajouter de la pyridine éventuellement lors de la réaction ?

e- Est-il possible de traiter directement le 2-méthyl-propan-1-ol par HBr pour obtenir **I** ?

6- L'organomagnésien de **I** est opposé mole à mole à l'aldéhyde **H**. On obtient après hydrolyse acide **K**.

a- Rappeler succinctement le protocole expérimentale de formation de l'organomagnésien de **I**. Quelles réactions secondaires doit-on éviter lors de sa formation ?. Quel est le bilan de la synthèse magnésienne et le mécanisme d'obtention de **K** ?

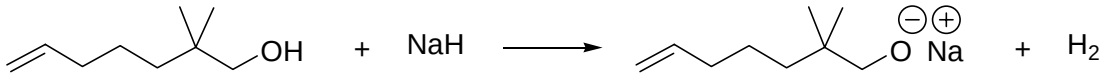
b- Traiter par du chlorure de thionyle, $SOCl_2$, **K** donne un dérivé **L**. Expliquer. Pourquoi ne peut-on pas utiliser directement HCl ?

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

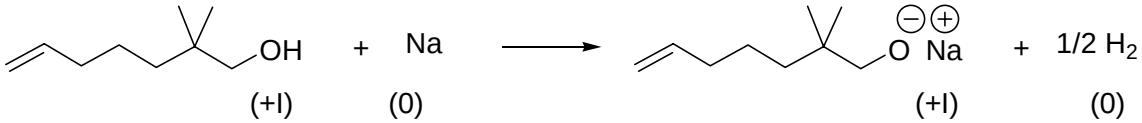
Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Correction :

1- L'hydrure de sodium donne des ions sodium Na^+ et hydrure H^- comme son nom l'indique. Les ions hydrures sont des nucléophiles et des bases potentiels (essentiellement basique et très peu nucléophiles). La réaction ayant lieu entre l'alcool **A** et l'hydrure de sodium est une réaction acido-basique (on aurait pu également utiliser de l'amidure de sodium $NaNH_2$ ou du chlorure de méthylmagnésium) :

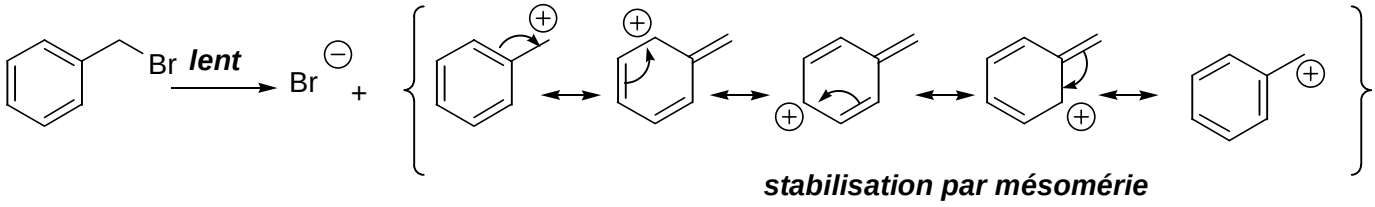


A' pourrait être obtenu également à partir de **A** par action du sodium selon une réaction d'oxydoréduction avec également un dégagement de dihydrogène :

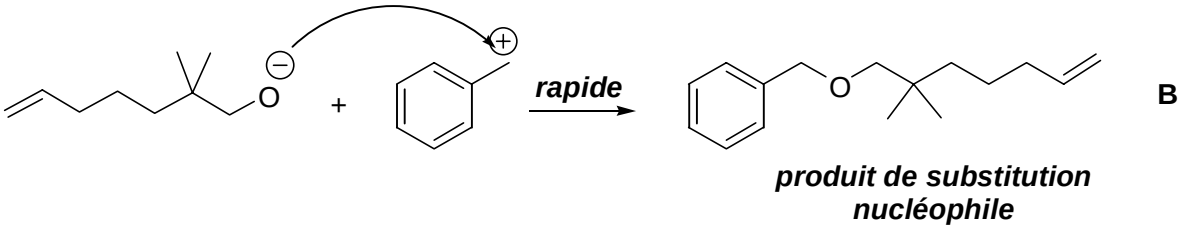


Il s'agit bien d'une réaction d'oxydoréduction puisque le sodium (métal extrêmement réducteur est oxydé en ion sodium alors que le proton de l'alcool est réduit en dihydrogène).

2- L'alcoolate précédemment formé est une base mais aussi un nucléophile potentiels. Il réagit avec le bromure de benzyle (pas de H_β) selon une réaction de substitution nucléophile de type SN2 ou SN1 si le milieu est suffisamment polaire car le carbocation est stabilisé par mésomérie :



L'attaque nucléophile de l'alcoolate sur le carbocation est rapide :



3*a*- B est ozonolysé en aldéhyde : il s'agit d'une ozonolyse réductrice (cf. Cours de Spéciale : ***Oxydation des alcènes***). L'aldéhyde D formé est traité par une base forte pour donner un ion

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

énolate qui réagit avec le bromure de générale selon une réaction de substitution nucléophile (type SN1, si le milieu est suffisamment polaire car le carbocation est stabilisé par mésomérie) :

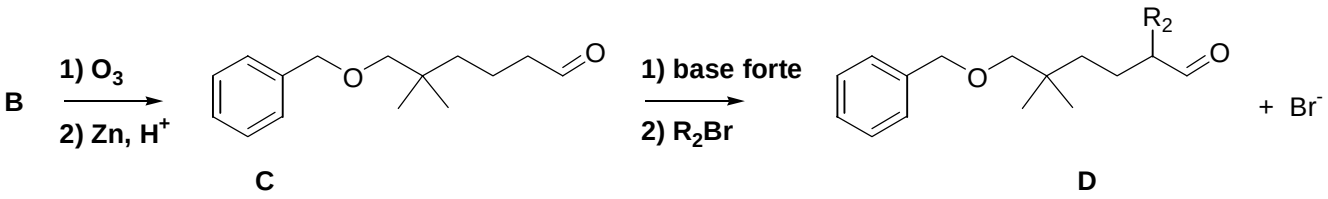
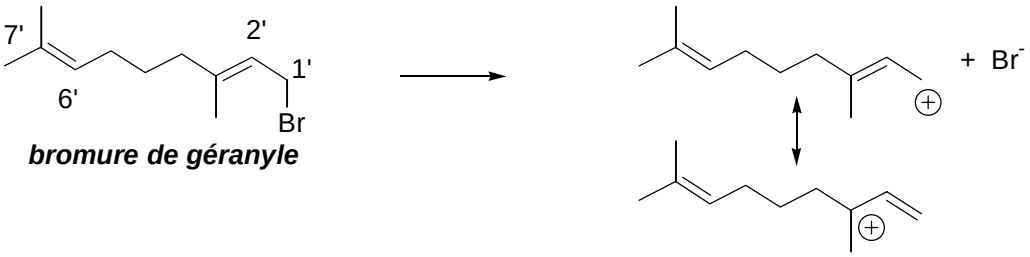
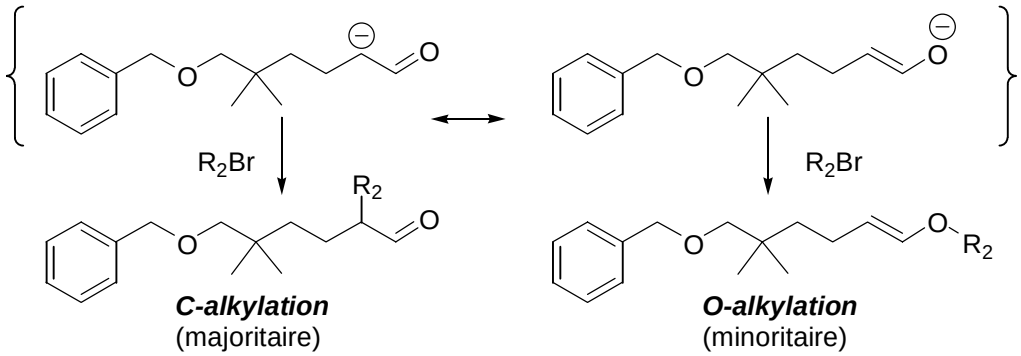


Schéma général de l'enchaînement réactionnel

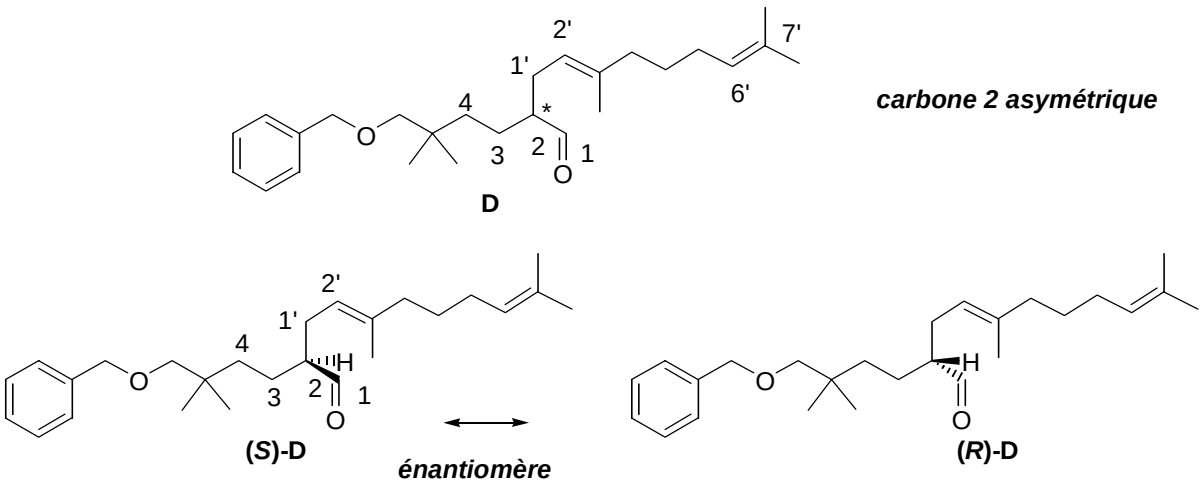


Formation du carbocation issu du bromure de génranyle

L'intermédiaire formé est un ion énolate, stabilisé par mésomérie :



D présente un carbone asymétrique (donc deux énantiomère) et est donc de structure :



 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.